

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

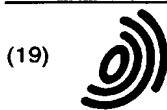
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 354 498 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
20.10.1999 Patentblatt 1999/42

(51) Int Cl.⁶: **C08L 63/00**, C08G 59/40,
C09J 163/00, C08G 59/10

(21) Anmeldenummer: **89114490.9**

(22) Anmeldetag: **05.08.1989**

(54) Reaktiver Schmelzklebstoff

Reactive fusible glue

Colle fusible réactive

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(30) Priorität: **10.08.1988 DE 3827626**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.02.1990 Patentblatt 1990/07

(73) Patentinhaber: **Henkel Teroson GmbH**
69123 Heidelberg (DE)

(72) Erfinder: **Schenkel, Hubert, Dr.**
D-6902 Sandhausen (DE)

(74) Vertreter: **Mathes, Nikolaus, Dr.**
Henkel KGaA
Patente (TTP)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
FR-A- 2 125 244 **US-A- 3 299 169**

- DATABASE WPIL, no. 82-00919J, Derwent Publications Ltd, London, GB; & JP-A-57 167 370 (MITSUI PETROCHEM.) 15-10-1982
- DATABASE WPIL, no. 86-098069, Derwent Publications Ltd, London, GB; & JP-A-61 043 615 (MITSUI PETROCHEM.) 03-03-1986

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen reaktiven Schmelzklebstoff, der eine Harzkomponente, mindestens einen thermisch aktivierbaren latenten Härter für die Harzkomponente sowie gegebenenfalls Beschleuniger, Füllstoffe, Thixotropiehilfsmittel und weiter übliche Zusatzstoffe enthält. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von reaktiven Schmelzklebstoffen sowie deren Verwendung. Schließlich betrifft die Erfindung ein Harz, das als Ausgangsmaterial bzw. Zwischenprodukt für die Herstellung eines Schmelzklebstoffs geeignet ist, sowie dessen Herstellung und Verwendung.

[0002] Schmelzklebstoffe der eingangs genannten Art sind bekannt. Beispielsweise werden in der Automobilindustrie reaktive Schmelzklebstoffe auf Epoxidbasis verwendet. Diese bekannten Epoxidklebstoffe sind im ausgehärteten Zustand nur wenig flexibel. Die mit ihnen erhaltenen Verklebungen weisen zwar eine hohe Zugscherfestigkeit auf, platzen aber beim Abschälen leicht ab. Es ist ein bekanntes Problem, daß in vielen Fällen Klebstoffe, mit denen sich hohe Zugscherfestigkeiten erzielen lassen, nur zu geringen Winkelschälfestigkeiten führen.

[0003] Bei dem Verkleben von Blechen in der Automobilindustrie wird häufig so vorgegangen, daß der Klebstoff zunächst warm appliziert, aber noch nicht ausgehärtet wird. Beim Abkühlen erstarrt der Klebstoff und schafft eine vorläufige Verbindung. Die so miteinander verbundenen Bleche werden in Wasch- und Phosphatierbädern behandelt. Erst anschließend wird der Klebstoff in einem Ofen gehärtet. Es besteht daher ein Bedürfnis nach Schmelzklebstoffen, die bereits vor der Aushärtung eine ausreichende Auswaschbeständigkeit aufweisen.

[0004] Aus der DE-A-32 02 300 ist es bekannt, Epoxidharzen zur Erhöhung der Flexibilität Polyole zuzusetzen.

[0005] In der DE-A-34 09 181 sind mit Alkoholen modifizierte Epoxidharze beschrieben.

[0006] Aus der EP-A 0 130 741 sind Polyoxypropylenamine und ihre Verwendung als Härter für Epoxidharze bekannt.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, reaktive Schmelzklebstoffe der eingangs genannten Art dahingehend zu verbessern, daß sie ein gewisses Maß an Flexibilität und eine erhöhte Schälfestigkeit aufweisen. Die Verbesserung soll ohne Beeinträchtigung der Zugscherfestigkeit erzielt werden. Die reaktiven Schmelzklebstoffe sollen vor dem Aushärten eine ausreichende Auswaschbeständigkeit haben.

[0008] Zur Aufgabe der Erfindung gehört auch die Schaffung eines Harzes, das als Ausgangsmaterial bzw. Zwischenprodukt für die Herstellung derartiger reaktiver Schmelzklebstoffe geeignet ist.

[0009] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen reaktiven Schmelzklebstoff der eingangs bezeichneten Art gelöst, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Harzkomponente durch Umsetzung von

- a) einem beim Raumtemperatur festen Epoxidharz und
- b) einem beim Raumtemperatur flüssigen Epoxidharz mit
- c) einem linearen Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen

erhältlich ist, wobei die Epoxidharze a) und b) in einer solchen Menge, bezogen auf das Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen eingesetzt werden, daß ein Überschuß an Epoxidgruppen, bezogen auf die Aminogruppen, gewährleistet ist.

[0010] An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Komponenten a), b) und c) auch Gemische von Materialien der jeweiligen Art sein können.

[0011] Der erfindungsgemäße Klebstoff führt bei hoher Zugscherfestigkeit zu guter Winkelschälfestigkeit.

[0012] Er weist im ausgehärteten Zustand das insbesondere bei der Automobilherstellung erforderliche Maß an Flexibilität auf. Die Flexibilität des Harzes läßt sich einstellen, indem man lineare Polyoxypropylene mit Amino-Endgruppen unterschiedlicher Kettenlänge verwendet und indem man das Mengenverhältnis von Epoxidharz zu linearem Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen verändert. Je größer die Kettenlänge des linearen Polyoxypropylens mit Amino-Endgruppen ist, um so größer ist die Flexibilität des erhaltenen Harzes. Auch eine Erhöhung des Anteils an linearem Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen bei der Herstellung der Harzkomponente führt zu einer Erhöhung der Flexibilität.

[0013] Die Härte des reaktiven Schmelzklebstoffes im erkalteten Zustand, d.h. insbesondere nach dem Auftragen, aber vor der Aushärtung, hängt vom Verhältnis von festem Epoxidharz a) zu flüssigem Epoxidharz b) ab. Je größer der Anteil an festem Epoxidharz a) ist, um so härter ist der erkaltete Schmelzklebstoff.

[0014] Es ist erfindungsgemäß wesentlich, daß bei der Umsetzung der Epoxidharze mit dem linearen Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen ein großer Überschuß an Epoxidgruppen, bezogen auf die Aminogruppen, vorhanden ist, so daß letztere vollständig mit Epoxidgruppen abreagieren. Typischerweise ist ein 5- bis 10-facher Überschuß, beispielsweise ein 7,5-facher Überschuß vorhanden.

[0015] Als Epoxidharze sind erfindungsgemäß im Prinzip alle im Handel erhältlichen Produkte geeignet. Vorzugsweise werden Epoxidharze verwendet, die aus Bisphenol A und/oder Bisphenol F und Epichlorhydrin erhältlich sind.

[0016] Das Epoxidharz a) muß ein ausreichend hohes Molekulargewicht aufweisen, damit es bei Raumtemperatur fest ist. Vorzugsweise hat dieses Harz ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 400 bis 550, besonders bevorzugt von 450

bis 500.

[0017] Das Epoxidharz b) muß ein hinreichend niedriges Molekulargewicht aufweisen, damit es bei Raumtemperatur flüssig ist. Vorzugsweise hat dieses Harz ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 150 bis 220, besonders bevorzugt von 182 bis 192.

[0018] Das lineare Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen ist eine Verbindung, die im wesentlichen der folgenden Formel entspricht:



[0019] In dieser Formel ist x vorzugsweise im Durchschnitt 28 bis 38, besonders bevorzugt 31 bis 35. Ein besonders bevorzugtes lineares Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen hat ein Molekulargewicht von etwa 2000.

[0020] Wie bereits erwähnt, können die Eigenschaften des reaktiven Schmelzklebstoffes dadurch verändert werden, daß man das Verhältnis der Komponenten a), b) und c) bei der Herstellung verändert. Üblicherweise werden etwa 20 bis 70 Gew.% des bei Raumtemperatur festen Epoxidharzes und etwa 15 bis 40 Gew.% des bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharzes mit etwa 10 bis 40 Gew.% des linearen Polyoxypropylens mit Amino-Endgruppen umgesetzt. Dabei ist in jedem Fall darauf zu achten, daß der erfindungsgemäß wesentliche Überschuß an Epoxidgruppen, bezogen auf die Aminogruppen, gewährleistet ist.

[0021] Als thermisch aktivierbare latente Härter sind alle Verbindungen und Mischungen von Verbindungen geeignet, die für diesen Zweck in Epoxidharzen einsetzbar sind. Bei der Auswahl des Härters ist allerdings zu beachten, daß die Aktivierung erst bei einer Temperatur erfolgen soll, die deutlich oberhalb des Erweichungspunktes des reaktiven Schmelzklebstoffes, beispielsweise mindestens 50°C oder mindestens 100°C oberhalb des Erweichungspunktes liegt. Dies ist einerseits im Hinblick auf die Herstellung des reaktiven Schmelzklebstoffes und andererseits im Hinblick auf dessen Anwendung erforderlich. Ein erfindungsgemäß bevorzugter latenter Härter ist Dicyandiamid.

[0022] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des reaktiven Schmelzklebstoffes wird zunächst in einer ersten Stufe die Harzkomponente hergestellt. Zu diesem Zweck werden das feste Epoxidharz a) und das flüssige Epoxidharz b) mit dem linearen Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen c) in dem gewünschten Mengenverhältnis umgesetzt. Die Reaktion erfolgt bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 90 bis 130°C, beispielsweise bei etwa 120°C während 3 Stunden.

[0023] Das so erhaltene Harz ist ein neuer Stoff. Das Harz ist bei Raumtemperatur fest. Es kann unmittelbar zum reaktiven Schmelzklebstoff weiterverarbeitet werden. Es ist aber auch möglich, das Harz auf Vorrat herzustellen und bis zur Weiterverarbeitung zu lagern.

[0024] Zur Weiterverarbeitung ist es zunächst erforderlich, das Harz zu erwärmen, um seine Viskosität so weit zu erniedrigen, daß es mit den weiteren Bestandteilen des reaktiven Schmelzklebstoffes vermischt werden kann. Vorzugsweise wird das Harz auf eine Temperatur oberhalb von 50°C, beispielsweise 60 bis 110°C, insbesondere 70 bis 95°C erwärmt. Dabei ist darauf zu achten, daß nicht bis auf eine Temperatur erwärmt wird, bei der der zuzusetzende latente Härter aktiviert werden würde. Zur Erwärmung des Harzes und zur Vermischung mit den übrigen Bestandteilen des reaktiven Schmelzklebstoffes wird zweckmäßigerweise ein heizbarer Knetter verwendet. Es ist bevorzugt, daß der latente Härter zuletzt nach den übrigen Bestandteilen in die Mischung eingearbeitet wird. Dabei ist weiterhin bevorzugt, daß das Gemisch vor dem Zusatz des latenten Härters auf eine Temperatur an der unteren Grenze des für die Verarbeitung geeigneten Temperaturbereichs abgekühlt wird.

[0025] Der erfindungsgemäße reaktive Schmelzklebstoff ist zum Verkleben von Teilen aus unterschiedlichen Materialien geeignet. Vorzugsweise wird er zum Verkleben von Metallteilen und insbesondere zum Verkleben von Stahlblechen eingesetzt.

[0026] Üblicherweise wird der Klebstoff als Schmelze einseitig, d.h. auf eines der beiden miteinander zu verklebenden Teile aufgetragen. Wiederum ist darauf zu achten, daß der Klebstoff nur bis auf eine Temperatur erwärmt wird, bei der der latente Härter noch nicht aktiviert wird. Die beiden Teile werden unmittelbar nach dem Auftragen der Klebstoffschmelze zusammengefügt; beim Abkühlen erstarrt der Klebstoff und verbindet die beiden Teile vorläufig miteinander.

[0027] Die so erhaltene Verbindung hat schon eine gewisse Beständigkeit. Beispielsweise wird der noch ungehärtete Klebstoff nicht ausgewaschen, wenn die so vorläufig miteinander verbundenen Bleche zur Entfettung in Waschbehältern und anschließend in Phosphatierbädern behandelt werden.

[0028] Die Härtung des Klebstoffs erfolgt schließlich in einem Ofen bei einer Temperatur, die deutlich oberhalb der Temperatur liegt, bei der die Klebstoffschmelze auf die zu verbindenden Teile aufgetragen wurde. Vorzugsweise erfolgt die Härtung bei einer Temperatur oberhalb von 150°C, beispielsweise bei etwa 180°C während ca. 30 Minuten.

[0029] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Es werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

EEW: Epoxid-Äquivalentgewicht
ZSF: Zugscherfestigkeit
WSF: Winkelschälfestigkeit

- 5 **[0030]** Soweit nicht anders angegeben, sind alle Mengenangaben in Gewichtsprozent.
- [0031]** Als festes Epoxidharz a) wurde in den Beispielen ein aus Bisphenol A und Epichlorhydrin hergestelltes Produkt verwendet. Dieses hatte einen durchschnittlichen zahlenmäßigen Molekulargewicht von etwa 900. Der Epoxidgruppengehalt lag bei 2000 bis 2220 mMol/kg entsprechend einem Epoxid-Äquivalentgewicht von 450 bis 500. Die Erweichungstemperatur (Kofler) dieses festen Epoxidharzes lag bei 50 bis 70°C. Das Harz hatte eine Dichte bei 25°C von
- 10 1,19 g/ml.
- [0032]** Als flüssige Epoxidharze wurden in den Beispielen zwei verschiedene Produkte b1) und b2) verwendet.
- [0033]** Das flüssige Epoxidharz b1) hatte ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 177 bis 188. Die Viskosität bei 25°C betrug 7000 bis 10 000 mPa.s. Das Harz hatte eine Dichte bei 25°C von 1,16 g/ml.
- [0034]** Das flüssige Epoxidharz b2) hatte ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 182 bis 192. Seine Viskosität bei 25°C
- 15 betrug 11 000 bis 14 000 mPa.s. Die Dichte lag auch in diesem Fall bei 1,16 g/ml.
- [0035]** Als lineares Polyoxypropylenglykol mit Amino-Endgruppen c) wurde in den Beispielen ein Produkt verwendet, das ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 2000 aufwies. Die Viskosität bei 25°C lag bei 280 mPa.s. Das aktivierte Wasserstoff-Äquivalent des Amins betrug etwa 500.
- [0036]** Die in den Beispielen angegebenen Viskositätswerte wurden mit dem Rheomat bestimmt. Es wurden jeweils
- 20 drei Messungen auf den Betriebsstufen 10, 12 und 15 vorgenommen.
- [0037]** Die in den Beispielen angegebenen Zugscherfestigkeiten wurden im Zugscherversuch nach DIN 53283 bestimmt. Die Bestimmung wurde bei Prüftemperaturen von +20°C, +80°C und -35°C durchgeführt. Eine weitere Bestimmung wurde bei +20°C durchgeführt, nachdem die jeweilige Probe 10 Tage lang bei 40°C unter 100% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert worden war. Schließlich wurde noch eine Bestimmung bei 20°C durchgeführt, nachdem die
- 25 jeweilige Probe 20 Tage lang einem Salzsprühtest nach DIN 50021 unterworfen worden war.
- [0038]** Die in den Beispielen angegebene Winkelschälfestigkeit wurde im Winkelschälversuch nach DIN 53282 bestimmt. Es ist der aus dem Plateau des Schälendiagramms ermittelte Schälwiderstand angegeben. Der Anrißschälwiderstand wurde nur in einem Einzelfall zur Orientierung ermittelt, wobei ein Wert von $115,8 \pm 14,3$ N/mm erhalten wurde.

30 **Beispiel 1**

Herstellung eines Harzes durch Umsetzung von festem Epoxidharz a) und flüssigem Epoxidharz b1) mit Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen c).

- 35 **[0039]** 28,8 Gewichtsteile flüssiges Epoxidharz b1) wurden in einem temperaturkontrollierten Glas- oder Stahlreaktor vorgelegt und auf ca. 100°C erwärmt. 39,5 Gewichtsteile festes Epoxidharz a) wurden in Schuppenform auf einmal zugegeben und unter Rühren geschmolzen. Zu dieser Schmelze wurde das Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen rasch zugegeben. Die Reaktion war schwach exotherm, wodurch sich die Mischung auf ca. 120°C erwärmte. Die Mischung wurde etwa 3 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit wurde sie entweder warm zur
- 40 Weiterverarbeitung gegeben oder zur Lagerung in ein Vorratsgefäß abgelassen.
- [0040]** Das so erhaltene Harz hatte ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 570. Die Viskosität bei 80°C wurde mit dem Rheomat auf den Stufen 10, 12 und 15 zu 47 Pa.s, 48 Pa.s und 50 Pa.s bestimmt. Bei der Herstellung dieses Harzes wurde ein 7,5-facher Überschuß an Epoxidgruppen, bezogen auf die Aminogruppen, eingesetzt.

45 **Beispiele 2 bis 6**

Herstellung weiterer Harze durch Umsetzung von festem und flüssigem Epoxidharz mit Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen.

- 50 **[0041]** Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied mehrfach wiederholt, daß anstelle des flüssigen Epoxidharzes b1) das flüssige Epoxidharz b2) verwendet und das Mengenverhältnis zwischen den Komponenten a), b2) und c) variiert wurde.
- [0042]** Die eingesetzten Mengen der Ausgangsmaterialien und die an den jeweils erhaltenen Harzen bestimmten Meßergebnisse sind in der Tabelle I zusammengefaßt.

55

Tabelle I

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6
festes Epoxidharz a)	39,5 (Gew.%)	43,6	51,1	44,7	55,1	62,3
flüssiges Epoxidharz b1)	28,8 (Gew.%)					
flüssiges Epoxidharz b2)		25,7 (Gew.%)	20,1	17,6	21,7	24,5
Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen c)	31,7 (Gew.%)	30,7	28,8	37,7	23,2	13,1
EEW	570	600	640	890	540	420
Visk. 80°C (Pa.s)						
Rheomat Stufe 10/12/15	47/48/50	31/29/27	23/22/22	238/230/227	60/56/48	72/67/61
Epoxid: Aminogruppen	7,5:1	7,5:1	7,5:1	5:1	10:1	20:1

Beispiele 7 bis 11

Herstellung von Schmelzklebstoffen

- 5 **[0043]** Jeweils 60 Gewichtsteile der in den Beispielen 1, 2 bzw. 3 hergestellten Harze wurden in einem heizbaren Knetter auf eine Temperatur zwischen 70 und 95°C erwärmt. Die im Einzelfall innerhalb dieses Bereiches gewählte Temperatur hing von der Viskosität des Harzes ab. Dann wurden als Füllstoff ein Magnesium-Aluminium-Silikat und als Thixotropiehilfsmittel pyrogene Kieselsäure bzw. Ruß zugesetzt. Die jeweils eingesetzten Mengen dieser Zusatz-
- 10 stoffe sind in der Tabelle II angegeben. Nun wurde das Gemisch auf etwa 70°C abgekühlt, und es wurden als latenter Härter 2,5 Gewichtsteile Dicyandiamid und als Beschleunigerpaste 0,5 Gewichtsteile eines Harnstoffderivats zugegeben. Das Gemisch wurde im Knetter homogen und glatt gemischt. Anschließend wurde das Produkt dann warm abgefüllt.
- [0044]** In der Tabelle II sind neben der Zusammensetzung der in den Beispielen 7 bis 11 hergestellten Schmelzklebstoffe deren Viskosität bei 80°C, die unter verschiedenen Bedingungen ermittelte Zugscherfestigkeit sowie der Schäl-
- 15 widerstand angegeben.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle II

Beispiel Nr.	7	8	9	10	11
Beispiel 1					60,0
Beispiel 2			60,0	60,0	
Beispiel 3	60,0	60,0			
Mg/Al-silikat	32,0	34,0	30,0	32,0	32,0
pyrogene Kieselsäure	5,0				
RuO		3,0	7,0	5,0	5,0
Harnstoffderivat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Dicyandiamid	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

Visk. 80°C (Pa.s)					
Rheomat Stufe 10/12/15 (Pa.s)	269/257/232	518/414/321	4450/2744	1593/952/455	1345/834/359
ZSF: (MPa) DIN 53283 +20°C	35,4	30,3	24,3	28,0	27,8
ZSF: +80°C	16,9	17,1	12,6	14,4	15,7
ZSF: -35°C	39,7	36,7	26,3	33,0	35,3
10 Tage 40°C/100%r.f	20,5	27,2	18,3	24,1	22,5
20 Tage Salzsprühtest DIN 50021	24,2	21,5	14,3		
WSF (N/mm) DIN 53282 Schälwiderstand	9,9	9,5	9,8		6,5

Patentansprüche

1. Reaktiver Schmelzklebstoff, der eine Harzkomponente, mindestens einen thermisch aktivierbaren latenten Härter für die Harzkomponente sowie gegebenenfalls Beschleuniger, Füllstoffe, Thixotropiehilfsmittel und weitere übliche

EP 0 354 498 B1

Zusatzstoffe enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Harzkomponente durch Umsetzung von

- a) einem bei Raumtemperatur festen Epoxidharz und
- b) einem bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharz mit
- c) einem linearen Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen

erhältlich ist, wobei die Epoxidharze a) und b) in einer solchen Menge, bezogen auf das Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen, eingesetzt werden, daß ein großer Überschuß an Epoxidgruppen, bezogen auf die Aminogruppen, gewährleistet ist, so daß letztere vollständig mit Epoxidgruppen abreagieren.

2. Reaktiver Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein 5- bis 10-facher Überschuß an Epoxidgruppen, bezogen auf die Aminogruppen, gewährleistet ist.
3. Reaktiver Schmelzklebstoff nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponenten a) und b) Epoxidharze sind, die aus Bisphenol A und/oder Bisphenol F und Epichlorhydrin erhältlich sind.
4. Reaktiver Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das feste Epoxidharz a) ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 400 bis 550 hat.
5. Reaktiver Schmelzklebstoff nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das feste Epoxidharz a) ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 450 bis 500 hat.
6. Reaktiver Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flüssige Epoxidharz b) ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 150 bis 220 hat.
7. Reaktiver Schmelzklebstoff nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flüssige Epoxidharz b) ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 182 bis 192 hat.
8. Reaktiver Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente c) der Formel



- entspricht, in der x im Durchschnitt 28 bis 38 ist.
9. Reaktiver Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß er durch Umsetzung von
 - a) 20 bis 70 Gew.% des bei Raumtemperatur festen Epoxidharzes und
 - b) 15 bis 40 Gew.% des bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharzes mit
 - c) 10 bis 40 Gew.% des linearen Polyoxypropylens mit Amino-Endgruppen erhältlich ist.
 10. Reaktiver Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der latente Härter Dicyandiamid ist.
 11. Verfahren zur Herstellung des reaktiven Schmelzklebstoffs gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

A)

- a) ein bei Raumtemperatur festes Epoxidharz und
- b) ein bei Raumtemperatur flüssiges Epoxidharz mit
- c) einem linearen Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen

zu einer Harzkomponente umgesetzt, wobei man die Epoxidharze a) und b) in einer solchen Menge, bezogen auf das Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen einsetzt, daß ein großer Überschuß an Epoxidgruppen, bezogen auf die Aminogruppen, gewährleistet ist, so daß letztere vollständig mit Epoxidgruppen abreagieren,

und

B) die Harzkomponente anschließend bei einer erhöhten Temperatur, die unterhalb der Temperatur liegt, bei welcher der latente Härter aktiviert wird, als Schmelze mit dem latenten Härter sowie gegebenenfalls Beschleunigern, Füllstoffen, Thixotropiehilfsmitteln und weiteren üblichen Zusatzstoffen vermischt.

5

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Umsetzung A) bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 130°C durchführt.

10

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Vermischen B) bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 110°C durchführt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den latenten Härter als letzten Bestandteil zumischt.

15

15. Verwendung des reaktiven Schmelzklebstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zum Verkleben zweier Teile.

16. Verwendung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

20

A) den Klebstoff als Schmelze bei einer Temperatur, die unterhalb der Temperatur liegt, bei welcher der latente Härter aktiviert wird, auf eines der zu verklebenden Teile aufträgt und die Teile zusammenfügt, so daß sie bei Abkühlung unter Erstarren des Klebstoffs vorläufig miteinander verbunden sind, und
B) den Klebstoff im Ofen bei einer Temperatur härtet, die oberhalb der Temperatur liegt, bei welcher der latente Härter aktiviert wird.

25

17. Verwendung nach Anspruch 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Klebstoff bei einer Temperatur oberhalb von 150°C härtet.

30

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 15 bis 17 des reaktiven Schmelzklebstoffs zum Verkleben von Stahlblechen.

19. Bei Raumtemperatur festes Harz für die Herstellung von Schmelzklebstoffen, erhältlich durch Umsetzung von

35

- a) 20 bis 70 Gew.-% eines bei Raumtemperatur festen Epoxidharzes und
- b) 15 bis 40 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharzes, mit
- c) 10 bis 40 Gew.-% eines linearen Polyoxypropylens mit Amino-Endgruppen, wobei

40

die Epoxidharze a) und b) in einer solchen Menge, bezogen auf das Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen eingesetzt werden, daß ein großer Überschuß an Epoxidgruppen, bezogen auf die Aminogruppen, gewährleistet ist, so daß letztere vollständig mit Epoxidgruppen abreagieren.

45

20. Harz gemäß Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein 5- bis 10-facher Überschuß an Epoxidgruppen, bezogen auf die Aminogruppen, gewährleistet ist.

21. Harz gemäß Anspruch 19 oder 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponenten a) und b) Epoxidharze sind, die aus Bisphenol A und/oder Bisphenol F und Epichlorhydrin erhältlich sind.

22. Harz gemäß einem der Ansprüche 19 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß das feste Epoxidharz a) ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 400 bis 550 hat.

50

23. Harz gemäß Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß das feste Epoxidharz a) ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 450 bis 500 hat.

55

24. Harz gemäß einem der Ansprüche 19 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flüssige Epoxidharz b) ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 150 bis 220 hat.

25. Harz gemäß einem der Ansprüche 19 bis 24, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flüssige Epoxidharz b) ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 182 bis 192 hat.

26. Harz gemäß einem der Ansprüche 19 bis 25, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente c) der Formel



entspricht, in der x im Durchschnitt 28 bis 38 ist.

27. Harz gemäß Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet**, daß x im Durchschnitt 31 bis 35 ist.

28. Verfahren zur Herstellung des Harzes gemäß einem der Ansprüche 19 bis 27, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

A)

- a) 20 bis 70 Gew.-% eines bei Raumtemperatur festen Epoxidharzes und
- b) 15 bis 40 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharzes mit
- c) 10 bis 40 Gew.-% eines linearen Polyoxypropylens mit Amino-Endgruppen umgesetzt, wobei man die Epoxidharze a) und b) in einer solchen Menge, bezogen auf das Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen einsetzt, daß ein großer Überschuß an Epoxidgruppen, bezogen auf die Aminogruppen, gewährleistet ist, so daß letztere vollständig mit Epoxidgruppen abreagieren.

29. Verfahren nach Anspruch 28, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 130 °C durchführt.

30. Verwendung des Harzes gemäß einem der Ansprüche 19 bis 27 zur Herstellung eines reaktiven Schmelzklebstoffs.

Claims

1. A reactive hotmelt adhesive containing a resin component, at least one heat-activatable latent hardener for the resin component and optionally accelerators, fillers, thixotropicizing agents and other typical additives, characterized in that the resin component is obtainable by reaction of

- a) an epoxy resin solid at room temperature and
- b) an epoxy resin liquid at room temperature with
- c) a linear amino-terminated polyoxypropylene,

the epoxy resins a) and b) being used in such a quantity, based on the amino-terminated polyoxypropylene, that a large excess of epoxy groups, based on the amino groups, is guaranteed so that the amino groups react off completely with epoxy groups.

2. A reactive hotmelt adhesive as claimed in claim 1, characterized in that a 5- to 10-fold excess of epoxy groups, based on the amino groups, is guaranteed.

3. A reactive hotmelt adhesive as claimed in claim 1 or 2, characterized in that components a) and b) are epoxy resins obtainable from bisphenol A and/or bisphenol F and epichlorohydrin.

4. A reactive hotmelt adhesive as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the solid epoxy resin a) has an epoxy equivalent weight of 400 to 550.

5. A reactive hotmelt adhesive as claimed in claim 4, characterized in that the solid epoxy resin a) has an epoxy equivalent weight of 450 to 500.

6. A reactive hotmelt adhesive as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the liquid epoxy resin b) has an epoxy equivalent weight of 150 to 220.

7. A reactive hotmelt adhesive as claimed in claim 6, characterized in that the liquid epoxy resin b) has an epoxy equivalent weight of 182 to 192.

EP 0 354 498 B1

8. A reactive hotmelt adhesive as claimed in any of the preceding claims, characterized in that component c) corresponds to the following formula:



in which x has an average value of 28 to 38.

9. A reactive hotmelt adhesive as claimed in any of the preceding claims, characterized in that it is obtainable by reaction of

- a) 20 to 70% by weight of the epoxy resin solid at room temperature and
- b) 15 to 40% by weight of the epoxy resin liquid at room temperature with
- c) 10 to 40% by weight of the linear amino-terminated polyoxypropylene.

10. A reactive hotmelt adhesive as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the latent hardener is dicyanodiamide.

11. A process for the production of the reactive hotmelt adhesive claimed in claims 1 to 10, characterized in that

A)

- a) an epoxy resin solid at room temperature and
- b) an epoxy resin liquid at room temperature are reacted with
- c) a linear amino-terminated polyoxypropylene

to form a resin component, the epoxy resins a) and b) being used in such a quantity, based on the amino-terminated polyoxypropylene, that a large excess of epoxy groups, based on the amino groups, is guaranteed so that the amino groups react off completely with epoxy groups, and

B) the resin component is then mixed as a melt with the latent hardener and optionally accelerators, fillers, thixotropicizing agents and other typical additives at an elevated temperature which is below the temperature at which the latent hardener is activated.

12. A process as claimed in claim 11, characterized in that the reaction A) is carried out at a temperature of 90 to 130°C.

13. A process as claimed in claim 11 or 12, characterized in that the mixing step B) is carried out at temperatures of 60 to 110°C.

14. A process as claimed in any of claims 11 to 13, characterized in that the latent hardener is added as the last constituent.

15. The use of the reactive hotmelt adhesive claimed in any of claims 1 to 10 for bonding two parts.

16. The use claimed in claim 15, characterized in that

- A) the adhesive is applied as a melt to one of the parts to be joined at a temperature below the temperature at which the latent hardener is activated and the parts are fitted together so that, on cooling, they are temporarily joined together by hardening of the adhesive and
- B) the adhesive is oven-cured at a temperature above the temperature at which the latent hardener is activated.

17. The use claimed in claim 15 or 16, characterized in that the adhesive is cured at a temperature above 150°C.

18. The use claimed in any of claims 15 to 17 of the reactive hotmelt adhesive for bonding steel plates.

19. A resin solid at room temperature for the production of hotmelt adhesives obtainable by reaction of

- a) 20 to 70% by weight of an epoxy resin solid at room temperature and
- b) 15 to 40% by weight of an epoxy resin liquid at room temperature with

c) 10 to 40% by weight of a linear amino-terminated polyoxypropylene,

the epoxy resins a) and b) being used in such a quantity, based on the amino-terminated polyoxypropylene, that a large excess of epoxy groups, based on the amino groups, is guaranteed so that the amino groups react off completely with epoxy groups.

20. A resin as claimed in claim 19, characterized in that a 5- to 10-fold excess of epoxy groups, based on the amino groups, is guaranteed.

21. A resin as claimed in claim 19 or 20, characterized in that components a) and b) are epoxy resins obtainable from bisphenol A and/or bisphenol F and epichlorohydrin.

22. A resin as claimed in any of the claims 19 to 21, characterized in that the solid epoxy resin a) has an epoxy equivalent weight of 400 to 550.

23. A resin as claimed in claim 22, characterized in that the solid epoxy resin a) has an epoxy equivalent weight of 450 to 500.

24. A resin as claimed in any of claims 19 to 23, characterized in that the liquid epoxy resin b) has an epoxy equivalent weight of 150 to 220.

25. A resin as claimed in any of claims 19 to 24, characterized in that the liquid epoxy resin b) has an epoxy equivalent weight of 182 to 192.

26. A resin as claimed in any of claims 19 to 25, characterized in that component c) corresponds to the following formula:



in which x has an average value of 28 to 38.

27. A resin as claimed in claim 26, characterized in that x has an average value of 31 to 35.

28. A process for the production of the resin claimed in any of claims 19 to 27, characterized in that

A)

a) 20 to 70% by weight of an epoxy resin solid at room temperature and

b) 15 to 40% by weight of an epoxy resin liquid at room temperature are reacted with

c) 10 to 40% by weight of a linear amino-terminated polyoxypropylene

to form a resin component, the epoxy resins a) and b) being used in such a quantity, based on the amino-terminated polyoxypropylene, that a large excess of epoxy groups, based on the amino groups, is guaranteed so that the amino groups react off completely with epoxy groups.

29. A process as claimed in claim 28, characterized in that the reaction is carried out at a temperature of 90 to 130°C.

30. The use of the resin claimed in any of claims 19 to 27 for the production of a reactive hotmelt adhesive.

Revendications

1. Colle fusible réactive, contenant un composant de résine, au moins un durcisseur latent activable par voie thermique pour le composant de résine, ainsi que, le cas échéant, des accélérateurs, des charges, des agents auxiliaires thixotropiques et d'autres adjuvants usuels, caractérisée en ce que le composant de résine est obtenu par conversion d'

a) une résine époxyde solide à la température ambiante, et

EP 0 354 498 B1

- b) une résine époxyde liquide à la température ambiante, avec
- c) un polyoxypropylène linéaire comportant des groupes terminaux amino,

5 les résines époxydes a) et b) étant mises en oeuvre en une quantité telle, en se référant au polyoxypropylène ayant des groupes terminaux amino, qu'un grand excès de groupes époxydes, en se référant aux groupes amino, soit assuré, de manière que ces-derniers réagissent complètement avec des groupes époxydes.

- 2. Colle fusible réactive selon la revendication 1,
caractérisée en ce qu'
10 est assuré un excès quintuple à décuple en groupes époxydes, en se référant aux groupes amino.
- 3. Colle fusible réactive selon la revendication 1 ou 2,
caractérisée en ce que
les composants a) et b) sont des résines époxydes, qui peuvent être obtenues à partir de bisphénol A et/ou de
15 bisphénol F et d'épichlorhydrine.
- 4. Colle fusible réactive selon l'une des revendications précédentes,
caractérisée en ce que
la résine époxyde solide a) a un poids équivalent d'époxyde de 400 à 550.
20
- 5. Colle fusible réactive selon la revendication 4,
caractérisée en ce que
la résine époxyde solide a) a un poids équivalent d'époxyde de 450 à 500.
- 25 6. Colle fusible réactive selon l'une des revendications précédentes,
caractérisée en ce que
la résine époxyde liquide b) a un poids équivalent d'époxyde de 150 à 220.
- 7. Colle fusible réactive selon la revendication 6,
caractérisée en ce que
30 la résine époxyde liquide b) a un poids équivalent d'époxyde de 182 à 192.
- 8. Colle fusible réactive selon l'une des revendications précédentes,
caractérisée en ce que
35 le composant c) correspond à la formule



40 dans laquelle x est en moyenne de 28 à 38.

- 9. Colle fusible réactive selon l'une des revendications précédentes,
caractérisée en ce qu'
45 elle est obtenue par conversion de
 - a) 20 à 70 % en poids de la résine époxyde solide à la température ambiante, et
 - b) 15 à 40 % en poids de la résine époxyde liquide à la température ambiante, avec
 - c) 10 à 40 % en poids du polyoxypropylène linéaire ayant des groupes terminaux amino.
- 50 10. Colle fusible réactive selon l'une des revendications précédentes,
caractérisée en ce que
le durcisseur latent est du dicyandiamide.
- 55 11. Procédé de fabrication de la colle fusible réactive selon les revendications 1 à 10,
caractérisée en ce que
 - A) l'on convertit

EP 0 354 498 B1

- A) une résine époxyde solide à la température ambiante, et
b) une résine époxyde liquide à la température ambiante, avec
c) un polyoxypropylène linéaire ayant des groupes terminaux amino,

5 pour donner un composant de résine, les résines époxydes a) et b) étant utilisées en une quantité telle, en se référant au polyoxypropylène ayant des groupes terminaux amino, qu'un grand excès de groupes époxydes, en se référant aux groupes amino, est assuré, et si bien que ces derniers réagissent complètement avec les groupes époxydes, et
10 B) le composant de résine est ensuite mélangé à une température augmentée, inférieure à la température pour laquelle le durcisseur latent est activé, à titre de masse en fusion, au durcisseur latent, ainsi que, le cas échéant, aux accélérateurs, charges, agents auxiliaires thixotropiques et à d'autres adjuvants usuels.

12. Procédé selon la revendication 11,
caractérisé en ce qu'
15 on effectue la conversion A) à une température située dans la plage de 90 à 130°C.

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12,
caractérisé en ce qu'
20 on effectue le mélange B) à des températures situées dans la plage de 60 à 110°C.

14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13,
caractérisé en ce qu'
on ajoute au mélange le durcisseur latent à titre de dernier composant.

25 15. Utilisation de la colle fusible réactive selon l'une des revendications 1 à 10 pour le collage de deux pièces.

16. Utilisation selon la revendication 15,
caractérisée en ce qu'

30 A) on applique la colle sous forme de masse fondue, à une température inférieure à la température pour laquelle le durcisseur latent est activé, l'application se faisant sur l'une des pièces à coller, et les pièces étant assemblées, de manière que, lors du refroidissement accompagné de solidification de la colle, elle soient reliées ensemble à titre provisoire, et

35 B) on durcit la colle dans un four, à une température supérieure à la température pour laquelle le durcisseur latent est activé.

17. Utilisation selon la revendication 15 ou 16,
caractérisée en ce qu'
40 on durcit la colle à une température supérieure à 150°C.

18. Utilisation selon l'une des revendications 15 à 17, de la colle fusible réactive pour le collage de tôles d'acier.

19. Résine solide à la température ambiante, pour la fabrication de colles fusibles, obtenues par conversion de :

- 45 a) 20 à 70 % en poids de la résine époxyde solide à la température ambiante, et
b) 15 à 40 % en poids de la résine époxyde liquide à la température ambiante, avec
c) 10 à 40 % en poids du polyoxypropylène linéaire ayant des groupes terminaux amino, les résines époxydes a) et b) étant mises en oeuvre en une quantité telle, en se référant au polyoxypropylène ayant des groupes terminaux amino, qu'un grand excès de groupes époxydes, en se référant aux groupes amino, est assuré, si
50 bien que ces derniers réagissent complètement avec les groupes époxydes.

20. Résine selon la revendication 19,
caractérisée en ce qu'
55 est assuré un excès quintuple à décuple en groupes époxydes, en se référant aux groupes amino.

21. Résine selon la revendication 19 ou 20,
caractérisée en ce que
les composants a) et b) sont des résines époxydes, qui sont obtenues à partir de bisphénol A et/ou de bisphénol

F et d'épichlorhydrine.

22. Résine selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisée en ce que

la résine époxyde solide a) a un poids équivalent époxyde de 400 à 550.

23. Résine selon la revendication 22, caractérisée en ce que

la résine époxyde solide a) a un poids équivalent d'époxyde de 450 à 500.

24. Résine selon l'une des revendications 19 à 23, caractérisée en ce que la résine époxyde liquide b) a un poids équivalent d'époxyde de 150 à 220.

25. Résine selon l'une des revendications 19 à 24, caractérisée en ce que

la résine époxyde liquide b) a un poids équivalent d'époxyde de 182 à 192.

26. Résine selon l'une des revendications 19 à 25, caractérisée en ce que le composant c) correspond à la formule



dans laquelle x est en moyenne de 28 à 38.

27. Résine selon la revendication 26, caractérisée en ce que

x est en moyenne de 31 à 35.

28. Procédé de fabrication de résine selon l'une des revendications 19 à 27, caractérisé en ce qu'

on convertit :

A)

a) de 20 à 70 % en poids de la résine époxyde solide à la température ambiante, et

b) de 15 à 40 % en poids de la résine époxyde liquide à la température ambiante, avec

c) de 10 à 40 % en poids du polyoxypropylène linéaire ayant des groupes terminaux amino, les résines

époxydes a) et b) étant mises en oeuvre en une quantité telle, en se référant au polyoxypropylène ayant des groupes terminaux amino, qu'un grand excès de groupes époxydes, en se référant aux groupes amino, est assuré, si bien que ces derniers réagissent complètement avec les groupes époxydes.

29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce qu'

on effectue la conversion à une température située dans la plage de 90 à 130°C.

30. Utilisation de la résine selon l'une des revendications 19 à 27, pour la fabrication d'une colle fusible réactive.

#01-7384

REACTIVE HOT-MELT ADHESIVE

Inventor: Hubert Schenkel

REACTIVE HOT-MELT ADHESIVE

The invention relates to a reactive hot-melt adhesive, which contains a resin component, at least one thermally activatable, latent curing agent for the resin component and optionally accelerators, fillers, thixotropic aids and other conventional additives. The invention also relates to a process for producing reactive hot-melt adhesives and the use thereof. Finally, the invention relates to a resin, which is suitable as a starting material or intermediate for the production of a hot-melt adhesive, as well as the production and use thereof.

Hot-melt adhesives of the aforementioned type are known. For example, epoxy-based reactive hot-melt adhesives are used in the car industry. These known epoxy adhesives are only slightly flexible in the cured state. The bonds obtained therewith admittedly have a high tension shear strength, but easily crack off on peeling. It is a known problem that in many cases adhesives, with which high tension shear strengths can be obtained, only lead to limited angle peeling strengths.

The procedure frequently adopted in the car industry when bonding metal sheets is that the adhesive is initially applied warm and in not yet completely cured state. On cooling the adhesive solidifies and forms a temporary connection. The thus interconnected metal sheets are treated in washing and phosphating baths. Only then is the adhesive cured in an oven. Thus, there is a need for hot-melt adhesives, which have an adequate washing out or leaching resistance prior to curing.

It is known from DE-A-32 02 300 to add polyols to epoxy resins for increasing flexibility.

DE-A-34 09 181 describes epoxy resins modified with alcohols.

EP-A-0 130 741 discloses polyoxypropylene amines and their use as curing agents for epoxy resins.

The problem of the present invention is to so improve the reactive hot-melt adhesives of the aforementioned type, that a certain degree of flexibility and an increased peeling strength are obtained. This improvement must be

obtained without impairing the tension shear strength. The reactive hot-melt adhesives must have an adequate resistance to washing out prior to curing.

The problem of the invention also includes providing a resin, which is suitable as a starting material or intermediate for the production of such reactive hot-melt adhesives.

According to the invention the problem is solved by a reactive hot-melt adhesive of the aforementioned type, which is characterized in that the resin component is obtainable by reacting a) an epoxy resin solid at room temperature and b) an epoxy resin liquid at room temperature with c) a linear polyoxypropylene with amino terminal groups, in which the epoxy resins a) and b) are used in such a quantity, based on the polyoxypropylene with amino terminal groups, that an excess of epoxy resins, based on the amino groups, is ensured.

It is pointed out at this point that components a), b) and c) can also be mixtures of materials of the particular type.

The inventive adhesive leads to a good angle peeling strength with a high tension shear strength.

In the cured state, it in particular has the degree of flexibility required during car manufacture. The resin flexibility can be adjusted in that linear polyoxypropylenes with amino terminal groups of different chain length are used and in that the quantity ratio of epoxy resin to linear polyoxypropylene with amino terminal groups is modified. The greater the chain length of the linear polyoxypropylene with amino terminal groups, the greater the flexibility of the resin obtained. The flexibility is also increased by raising the proportion of linear polyoxypropylene with amino terminal groups during the production of the resin component.

The hardness of the reactive hot-melt adhesive in the cooled state, i.e. particularly after application, but prior to curing, is a function of the

ratio of the solid epoxy resin a) to the liquid epoxy resin b). The higher the proportion of solid epoxy resin a), the harder the cooled hot-melt adhesive.

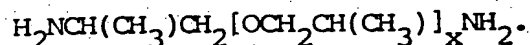
It is inventively important that during the reaction of the epoxy resins with the linear polyoxypropylene with amino terminal groups, there is a high excess of epoxy groups, based on the amino groups, so that the latter completely react with the epoxy groups. Typically there is a 5 to 10 times excess, e.g. a 7.5 times excess.

According to the invention, in principle, all commercially available epoxy resins can be used. Preference is given to the use of epoxy resins obtainable from bisphenol A and/or bisphenol F and epichlorohydrin.

Epoxy resin a) must have an adequately high molecular weight, so that it is solid at room temperature. Preferably said resin has an epoxy equivalent weight of 400 to 550 and in particularly preferred manner 450 to 500.

Epoxy resin b) must have an adequately low molecular weight, so that it is liquid at room temperature. Preferably said resin has an epoxy equivalent weight of 150 to 220 and in particularly preferred manner 182 to 192.

The linear polyoxypropylene with amino terminal groups is a compound essentially corresponding to the following formula



In this formula x is preferably on average 28 to 38 and in particularly preferred manner 31 to 35. A particularly preferred linear polyoxypropylene with amino terminal groups has a molecular weight of approximately 2000.

As has already been stated, the characteristics of the reactive hot-melt adhesive can be modified in that the ratio of components a), b) and c) is modified during production. Conventionally approximately 20 to 70% by

weight of the epoxy resin solid at room temperature and approximately 15 to 40% by weight of the epoxy resin liquid at room temperature are reacted with approximately 10 to 40% by weight of the linear polyoxypropylene with amino terminal groups. However, it must be ensured that in all cases the inventively essential excess of epoxy groups, based on the amino groups, is ensured.

The thermally activatable latent curing agents can be constituted by all compounds and mixtures of compounds, which are used for this purpose in epoxy resins. However, when choosing the curing agent it must be borne in mind that activation must only take place at a temperature which is well above the softening point of the reactive hot-melt adhesive, e.g. at least 50°C or at least 100°C above the softening point. This is necessary on the one hand with respect to the production of the reactive hot-melt adhesive and on the other with respect to its use. An inventively preferred latent curing agent is dicyandiamide.

In the inventive process for the production of the reactive hot-melt adhesive, the resin component is initially produced in a first stage. For this purpose the solid epoxy resin a) and the liquid epoxy resin b) with the linear polyoxypropylene with the amino terminal groups c) are reacted in the desired quantity ratio. Reaction takes place at elevated temperature, preferably at 90 to 130°C, e.g. at approximately 120°C for 3 hours.

The thus obtained resin is a novel material. The resin is solid at room temperature. It can be immediately further processed to the reactive hot-melt adhesive. However, it is also possible to produce the resin and store it until the time of further processing.

For further processing it is initially necessary to warm the resin in order to reduce its viscosity to such an extent that it can be mixed with the further constituents of the reactive hot-melt adhesive. Preferably the resin is heated to a temperature above 50°C, e.g. 60 to 110°C and in particular 70 to 95°C. It must be ensured that heating does not take place to a temperature at which the latent curing agent to be added would

be activated. For heating the resin and for mixing with the remaining constituents of the reactive hot-melt adhesive, appropriately a heatable kneader is used. Preferably the latent curing agent is worked into the mixture after the remaining constituents. It is preferred that, prior to the addition of the latent curing agent, the mixture is cooled to a temperature at the lower limit of the range suitable for processing.

The inventive reactive hot-melt adhesive is suitable for bonding parts made from different materials. It is preferably used for bonding metal parts and in particular steel parts.

Normally the adhesive is applied as a melt to one side, i.e. to one of the two parts to be bonded together. It must be ensured that the adhesive is only heated to a temperature at which the latent curing agent is still not activated. The two parts are joined together immediately following the application of the adhesive melt. On cooling the adhesive solidifies and provisionally joins the two parts together.

The thus obtained joint has a certain stability. For example, the not yet cured adhesive is not washed out if the provisionally joined metal sheets are treated in washing tanks for degreasing purposes and subsequently in phosphating baths.

The curing of the adhesive finally takes place in an oven at a temperature, which is well above that at which the adhesive melt was applied to the parts to be joined. Preferably curing takes place at a temperature above 150°C, e.g. at approximately 180°C for approximately 30 minutes.

Hereinafter the invention is explained in greater detail relative to examples, in which the following abbreviations are used:

EEW: epoxy equivalent weight
TSS: tension shear strength
APS: angle peeling strength

Unless otherwise stated, all the quantities are in per cent by weight.

A product produced from bisphenol A and epichlorohydrin was used as the solid epoxy resin a) in the examples. It had an average molecular weight of approximately 900. The epoxy group content was 2000 to 2220 mmol/kg corresponding to an epoxy equivalent weight of 450 to 500. The softening point (Kofler) of said solid epoxy resin was 50 to 70°C. The resin had a density of 1.19 g/ml at 25°C.

In the examples the liquid epoxy resin was constituted by two different products b1) and b2).

Liquid epoxy resin b1) had an epoxy equivalent weight of 177 to 188. The viscosity at 25°C was 7000 to 10000 mPa.s. The resin had a density of 1.16 g/ml at 25°C.

Liquid epoxy resin b2) had an epoxy equivalent weight of 182 to 192. Its viscosity at 25°C was 11000 to 14000 mPa.s. Here again, the density was 1.16 g/ml.

The linear polyoxypropylene glycol with amino terminal group c) used in the examples was a product having an average molecular weight of approximately 2000. The viscosity at 25°C was 280 mPa.s. The activated hydrogen equivalent of the amine was approximately 500.

The viscosity values given in the examples were determined with a rheomat. In each case three measurements were carried out at operating stages 10, 12 and 15.

The tension shear strengths given in the examples were determined by the tension shear test according to DIN 53283. The determination took place at test temperatures of +20°C, +80°C and -35°C. A further determination was carried out at +20°C, after the particular sample had been stored for 10 days at 40°C under 100% relative atmospheric humidity. Finally, a determination took place at 20°C, after the sample had undergone the salt spray test according to DIN 50021 for 20 days.

The angle peeling strength given in the examples was determined in the

angle peeling test according to DIN 53282. The peeling strength determined from the plateau region of the peeling diagram is given. The precrack peeling strength was determined in a single case for orientation purposes and a value of 115.8 ± 14.3 N/mm was obtained.

Example 1

Production of a resin by reacting solid epoxy resin a) and liquid epoxy resin b1) with polyoxypropylene having amino terminal group c).

28.8 parts by weight of liquid epoxy resin b1) were placed in a temperature controlled glass or steel reactor and heated to approximately 100°C.

39.5 parts by weight of solid epoxy resin a) were added all at once in flake form and melted accompanied by stirring. To this melt was rapidly added the polyoxypropylene with amino terminal groups. The reaction was slightly exothermic, so that the mixture heated to approximately 120°C. The mixture was kept for approximately 3 hours at this temperature. After this time it was either supplied warm for further processing or drained off for storage in a storage vessel.

The thus obtained resin had an epoxy equivalent weight of 570. The viscosity at 80°C was determined with the rheomat at stages 10, 12 and 15 as 47, 48 and 50 Pa.s. A 7.5 times excess of epoxy groups, based on the amino groups was used in the production of this resin.

Examples 2 to 6

Production of further resins by reacting solid and liquid epoxy resin with polyoxypropylene having amino terminal groups.

Example 1 was repeated several times with the difference that liquid epoxy resin b1) was replaced by liquid epoxy resin b2) and the quantity ratio between components a), b2) and c) was varied.

The quantities of the starting materials used and the measurement results determined on the resins obtained are summarized in table I.

TABLE I

Example No.	1	2	3	4	5	6
Solid epoxy resin a) (wt. %)	39.5	43.6	51.1	44.7	55.1	62.3
Liquid epoxy resin b1) (wt. %)	28.8					
Liquid epoxy resin b2) (wt. %)		25.7	20.1	17.6	21.7	24.5
Polyoxypropylene with amino terminal group c) (wt. %)	31.7	30.7	28.8	37.7	23.2	13.1
EEW	570	600	640	890	540	420
Viscosity 80°C (Pa.s)	47/48/50	31/29/27	23/22/22	238/230/227	60/56/48	72/67/61
Rheomat stage 10/12/15						
Epoxy: amino groups	7.5:1	7.5:1	7.5:1	5:1	10:1	20:1

Examples 7 to 11

Production of hot-melt adhesives.

In each case 60 parts by weight of the resins produced in examples 1, 2 or 3 were heated in a heatable kneader to a temperature between 70 and 95°C. The particular temperature chosen from within this range was a function of the viscosity of the resin. Magnesium-aluminium-silicate was then added as the filler and pyrogenic silica or carbon black as the thixotropic aid. The in each case used quantities of these additives are given in table II. The mixture was then cooled to approximately 70°C and as the latent curing agent 2.5 parts by weight of dicyandiamide and as accelerator paste 0.5 parts by weight of a urea derivative were added. The mixture was homogeneously and smoothly mixed in the kneader. The product was then filled warm.

Apart from the composition of the hot-melt adhesives produced in examples 7 to 11, table II gives their viscosity at 80°C, the tension shear strength determined under different conditions and the peeling strength.

TABLE II

Example No.	7	8	9	10	11
Example 1					
Example 2					
Example 3					
Mg/Al - silicate	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
filler	32.0	34.0	30.0	32.0	32.0
Pyrogenic silica	5.0				
rheology aid		3.0	7.0	5.0	5.0
Carbon black		0.5	0.5	0.5	0.5
Urea derivative	0.5				
accelerator	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Dicyandianide					
latent curing agent					
Viscosity 80°C (Pa.s)					
Rheomat stage 10/12/15 (Pa.s)	269/257/232	518/414/321	4450/2744	1593/952/455	1345/834/359
TSS: (MPa) DIN 53283 +20°C	35.4	30.3	24.3	28.0	27.8
TSS: +80°C	16.9	17.1	12.6	14.4	15.7
TSS: -35°C	39.7	36.7	26.3	33.0	35.3
10 days, 40°C/100% r.h.	28.3	27.2	18.3	24.1	22.5
20 days salt spray test DIN 50021	24.2	21.5	14.3		
APS (N/mm) DIN 53282 peeling strength	9.9	9.5	9.8		6.5

8. Reactive hot-melt adhesive according to one of the preceding claims, characterized in that component c) corresponds to the formula



in which x is on average 28 to 38.

9. Reactive hot-melt adhesive according to one of the preceding claims, characterized in that it is obtainable by reacting a) 20 to 70% by weight of the epoxy resin solid at room temperature and b) 15 to 40% of the epoxy resin liquid at room temperature with c) 10 to 40% by weight of the linear polyoxypropylene having amino terminal groups.

10. Reactive hot-melt adhesive according to one of the preceding claims, characterized in that the latent curing agent is dicyandiamide.

11. Process for the production of the reactive hot-melt adhesive according to claims 1 to 11, characterized in that

- A) a) an epoxy resin solid at room temperature and
b) an epoxy resin liquid at room temperature with
c) a linear polyoxypropylene having amino terminal groups
is reacted to a resin component, in which the epoxy resins a) and b) are used in such a quantity, based on the polyoxypropylene having amino terminal groups, that an excess of epoxy groups, based on the amino groups, is ensured and
B) the resin component is subsequently mixed as a melt with the latent curing agent and optionally accelerators, fillers, thixotropic agents and further conventional additives at an elevated temperature, which is below the temperature at which the latent curing agent is activated.

12. Process according to claim 11, characterized in that reaction A) is performed at a temperature in the range 90 to 130°C.

13. Process according to claims 11 or 12, characterized in that the mixing B) is carried out at temperatures in the range 60 to 110°C.

CLAIMS

1. Reactive hot-melt adhesive, which contains a resin component, at least one thermally activatable latent curing agent for the resin component and optionally accelerators, fillers, thixotropic aids and further conventional additives, characterized in that the resin component is obtainable by reacting a) an epoxy resin solid at room temperature and b) an epoxy resin liquid at room temperature with c) a linear polyoxypropylene having amino terminal groups, the epoxy resins a) and b) being used in such a quantity, based on the polyoxypropylene having amino terminal groups, that an excess of epoxy groups, based on the amino groups, is ensured.

2. Reactive hot-melt adhesive according to claim 1, characterized in that a 5 to 10 times excess of epoxy groups, based on the amino groups, is ensured.

3. Reactive hot-melt adhesive according to claims 1 or 2, characterized in that components a) and b) are epoxy resins obtainable from bisphenol A and/or bisphenol F and epichlorohydrin.

4. Reactive hot-melt adhesive according to one of the preceding claims, characterized in that the solid epoxy resin a) has an epoxy equivalent weight of 400 to 550.

5. Reactive hot-melt adhesive according to claim 4, characterized in that the solid epoxy resin a) has an epoxy equivalent weight of 450 to 500.

6. Reactive hot-melt adhesive according to one of the preceding claims, characterized in that the liquid epoxy resin b) has an epoxy equivalent weight of 150 to 220.

7. Reactive hot-melt adhesive according to claim 6, characterized in that the liquid epoxy resin b) has an epoxy equivalent weight of 182 to 192.

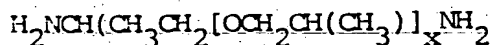
14. Process according to one of the claims 11 to 13, characterized in that the latent curing agent is admixed as the final constituent.
15. Use of the reactive hot-melt adhesive according to one of the claims 1 to 11 for bonding two parts.
16. Use according to claim 15, characterized in that
 - a) the adhesive is applied as a melt at a temperature which is below that at which the latent curing agent is activated to one of the parts to be bonded together and the parts are joined, so that they are provisionally interconnected on cooling and accompanied by the solidification of the adhesive and
 - B) the adhesive is cured in an oven at a temperature which is above that at which the latent curing agent is activated.
17. Use according to claims 15 or 16, characterized in that the adhesive is cured at a temperature above 150°C.
18. Use according to one of the claims 15 to 17 of the reactive hot-melt contact adhesive for bonding steel sheets.
19. Resin obtainable by reacting a) an epoxy resin solid at room temperature and b) an epoxy resin liquid at room temperature with c) a linear polyoxypropylene having amino terminal groups, in which the epoxy resins a) and b) are used in such a quantity, based on the polyoxypropylene with amino terminal groups, that an excess of epoxy groups, based on the amino groups, is ensured.
20. Resin according to claim 19, characterized in that a 5 to 10 times excess of epoxy groups, based on the amino groups, is ensured.
21. Resin according to claims 19 or 20, characterized in that components a) and b) are epoxy resins obtainable from bisphenol A and/or bisphenol F and epichlorohydrin.
22. Resin according to one of the claims 19 to 21, characterized in that the solid epoxy resin a) has an epoxy equivalent of 400 to 500.

23. Resin according to claim 22, characterized in that the solid epoxy resin a) has an epoxy equivalent weight of 450 to 500.

24. Resin according to one of the claims 19 to 23, characterized in that the liquid epoxy resin b) has an epoxy equivalent weight of 150 to 220.

25. Resin according to one of the claims 19 to 24, characterized in that the liquid epoxy resin b) has an epoxy equivalent weight of 182 to 192.

26. Resin according to one of the claims 19 to 25, characterized in that component c) corresponds to formula



in which x is on average 28 to 38.

27. Resin according to claim 26, characterized in that x is on average 31 to 35.

28. Resin according to one of the claims 19 to 27, characterized in that it is obtainable by reacting a) 20 to 70% by weight of the epoxy resin solid at room temperature and b) 15 to 40% by weight of the epoxy resin liquid at room temperature with c) 10 to 40% by weight of the linear polyoxypropylene having amino terminal groups.

29. Process for the production of the resin according to one of the claims 19 to 28, characterized in that a) an epoxy resin solid at room temperature and b) an epoxy resin liquid at room temperature are reacted with c) a linear polyoxypropylene having amino terminal groups, in which the epoxy resins a) and b) are used in such a quantity, based on the polyoxypropylene with amino terminal groups that an excess of epoxy groups, based on the amino groups, is ensured.

30. Process according to claim 12, characterized in that the reaction is performed at a temperature in the range 90 to 130°C.

31. Use of the resin according to one of the claims 19 to 28 for producing a reactive hot-melt adhesive.

ABSTRACT

A reactive hot-melt adhesive is described, which contains a resin component, at least one thermally activatable latent curing agent for the resin component and optionally accelerators, fillers, thixotropic agents and further conventional additives. The adhesive is characterized in that the resin component is obtainable by reacting a) an epoxy resin solid at room temperature and b) an epoxy resin liquid at room temperature with c) a linear polyoxypropylene having amino terminal groups, in which the epoxy resins a) and b) are used in such a quantity, based on the polyoxypropylene with amino terminal groups, that an excess of epoxy groups, based on the amino groups, is ensured.
